

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09213319 A**

(43) Date of publication of application: **15.08.97**

(51) Int. Cl

H01M 4/38

(21) Application number: **08018546**

(22) Date of filing: **05.02.96**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **FURUIKE KEIKO
EBIHARA TAKASHI
TANAKA AYAKO
YUASA KOJI
KAIYA HIDEO**

(54) SEALED ALKALINE BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealed nickel hydrogen battery suppressing deterioration of a negative electrode due to fine powdering of an alloy despite a small amount of Co, extending a cycle life and reducing a cost, by changing an alloy composition of Mm-Ni-Mn-Al-Co system, and adding a small amount of 1 element, in a hydrogen storage alloy used in the negative electrode.

SOLUTION: A hydrogen storage alloy, represented by a formula $MmNi_aMn_bAl_cCo_dM_e$ (where, Mm is rare element mixture, M is at least one kind of element selected from

Fe, Cr, Cu, 3.82a24.1, $0.05 < d < 0.5$, $0.05 < e < 0.3$, $5.12 a + b + c + d + e < 25.4$) to have 0.27 to 9.5emu/g magnetization per unit weight in the case of applying a 10KOe magnetic field at 20°C, is used in a negative electrode.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-213319

(43)公開日 平成9年(1997)8月15日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 4/38

識別記号

府内整理番号

F I
H 0 1 M 4/38

技術表示箇所
A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平8-18546

(22)出願日 平成8年(1996)2月5日

(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 古池 廉子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 海老原 孝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 田中 亜矢子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密閉型アルカリ蓄電池

(57)【要約】

【課題】 負極に用いる水素吸蔵合金において、Mm-Ni-Mn-Al-Co系の合金組成を変化させ、さらに少量の1元素を添加することで、Coが少量にもかかわらず、合金の微粉化による負極の劣化を抑制し、サイクル寿命が長くかつ低コストな密閉型ニッケル水素蓄電池を提供する。

【解決手段】 一般式MmNi_aMn_bAl_cCo_dM_e。
(但しMmは希土類元素の混合物、MはFe, Cr,
Cuのうちから選ばれた少なくとも1種類の元素、
 $0.8 \leq a \leq 4.1$ 、 $0.05 < d < 0.5$ 、 $0.05 < e \leq 0.3$ 、 $5.1 \leq a + b + c + d + e \leq 5.4$)で表され、20°Cで10KOeの磁場をかけた際の単位重量当りの磁化が0.27~9.5emu/gの水素吸蔵合金を負極に用いた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $MmNi_aMn_bAl_cCo_dM_e$ （但し式中Mmは希土類元素の混合物、MはFe, Cr, Cuのうちから選ばれた少なくとも1種類の元素であり、 $3.8 \leq a \leq 4.1$ 、 $0.05 < d < 0.5$ 、 $0.05 < e < 0.3$ 、 $5.1 \leq a+b+c+d+e \leq 5.4$ ）で表される水素吸蔵合金粉末を負極に用いたアルカリ蓄電池であって、水素吸蔵合金粉末は 20°C で 10KOe の磁場をかけた際に単位重量当たりの磁化が $0.27 \sim 9.5\text{emu/g}$ であることを特徴とする密閉型アルカリ蓄電池。

【請求項2】前記水素吸蔵合金粉末の平均粒子径が $15\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であって、 $10\mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の35%以下である請求項1記載の密閉型アルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学的に水素を吸蔵、放出する水素吸蔵合金を負極に用いた密閉型アルカリ蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】ニッケルルーカドミウム蓄電池に代わる高容量アルカリ蓄電池として、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケルー水素蓄電池が注目されている。この水素吸蔵合金は、現在では希土類系の混合物であるMm（ミッシュメタル）とNi, Al, Mn, Coとの5元系の水素吸蔵合金がよく用いられている。

【0003】このMm-Ni-Mn-Al-Co合金はLa系のそれに比べて比較的安価な材料で負極を構成でき、サイクル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉型ニッケル水素蓄電池を得ることができることから、電極材料として広く用いられている。

【0004】現在用いられているMm-Ni-Mn-Al-Co合金は、合金の微粉化を抑制してサイクル寿命を長くしているが、一般的にこの微粉化抑制のためには多量のCo（原子比で $0.6 \sim 1.0$ ）を必要とすることが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そのため、合金の低コスト化を図ろうと、材料的に高価なCo量を減少すると、合金の微粉化による電池の短寿命化などが起こって電池性能を低下させる要因になり、密閉型アルカリ蓄電池の負極用水素吸蔵合金としては改善すべき点がある。

【0006】なお、一部にはCo量を減らしてNi量を増やすことで電池としてのサイクル寿命を改善する提案（特開平7-99055号公報）もあるが、その効果は現在のところ確認できていない。

【0007】本発明は上記課題を解決するもので、Mm-Ni-Mn-Al-Co系合金の組成を変化させ、これにさらに少量の1元素を加えることで、Coが少量に

もかかわらず、合金の微粉化による負極の劣化を抑制し、電池のサイクル寿命が長くかつコストの面でも有利であり、さらに従来の合金以上に水素の吸蔵スピードを向上させることにより負極の充電効率を高め、過充電時の発生ガスによる内圧上昇の少ない密閉型ニッケル水素蓄電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の電池の負極を構成する水素吸蔵合金は、一般式 $MmNi_aMn_bAl_cCo_dM_e$ （但しMmは希土類元素の混合物、MはFe, Cr, Cuのうちから選ばれた少なくとも1種類の元素であり、 $3.8 \leq a \leq 4.1$ 、 $0.05 < d < 0.5$ 、 $0.05 < e < 0.3$ 、 $5.1 \leq a+b+c+d+e \leq 5.4$ ）で表され、 20°C の温度下で 10KOe の磁場をかけた際の単位重量当たりの磁化が $0.27 \sim 9.5\text{emu/g}$ のものである。好ましくは粉末としての平均粒子径が $15\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であり、 $10\mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の35%以下であるものである。これにより、合金中のCo含有量が少なくて20も、長寿命特性を有するニッケル水素蓄電池が提供できる。

【0009】本発明者らは種々検討したところ、水素吸蔵合金中のCo量を削減してなおかつ合金の微粉化を抑制するためには、AB₅型合金組成を非化学量論組成（Bサイトリッチ）にすることが、効果的であることを見出した。そして開放型電池での試験の結果、非化学量論組成の合金は微粉化が抑制でき長寿命の電池を得ることができたが、密閉型ニッケル水素蓄電池を作成したところ、電池内圧が高く、この内圧上昇による安全弁の作動により電解液量の減少を来たし、電池のサイクル寿命特性の低下を引き起こした。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、一般式 $MmNi_aMn_bAl_cCo_dM_e$ （但しMmは希土類元素の混合物、MはFe, Cr, Cuのうちから選ばれた少なくとも1種類の元素、 $3.8 \leq a \leq 4.1$ 、 $0.05 < d < 0.5$ 、 $0.05 < e < 0.3$ 、 $5.1 \leq a+b+c+d+e \leq 5.4$ ）により、合金のCo量を削減しても合金の微粉化を抑制し、長寿命化を図ることができる。水素吸蔵合金から合金組織が壊れた金属が強磁性体として現れるのは、前記組成中のNi, Co, Fe, Crであり、合金組織が破壊されると、これらの金属が主に合金表面に現れる。これらの4元素は金属や酸化物の状態で水素吸蔵合金の耐食性を向上させる。またNi, Co, Cuは負極の充放電電位で、アルカリ中では金属状態で存在するため水素触媒の働きも兼ねており、水素の吸蔵スピードが向上し、負極としての充電効率も高まって、過充電時の発生ガスによる内圧上昇の小さい密閉型アルカリ蓄電池を得ることができる。なお、 20°C の温度下で 10KOe の磁場をかけたとき

の水素吸蔵合金における単位重量当たりの磁化が0.27emu/g以下であると、合金の水素吸蔵反応速度が低下し、電池内圧上昇の原因になる。また9.5emu/g以上であると、合金組織が破壊されすぎて合金容量が減少し、その結果負極容量も減少するため電池内圧上昇の原因となる。従って、水素吸蔵合金としては、10KOeの磁場をかけた際の磁化は0.27~9.5emu/gを有するものが好ましい。

【0011】本発明の請求項2に記載の発明は、前記合金の平均粒子径が15μm~100μmであり、10μm以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の35%以下に制御したもので、水素吸蔵放出反応にほとんど関与しない10μm以下の合金粒子の量を制限し、反応性、耐微粉化に好ましい水素吸蔵合金の平均粒子径としたものである。なお、平均粒子が15μm以下、及び10μm以下の合金粒子の割合が体積積算で35%以上であれば、微粒子が多くて合金容量が減少し、負極の充填密度も減少してしまう。また平均粒子径が100μm以上であると、合金の比表面積が減少し反応速度が低下してしまう。

【0012】以下、本発明の実施の形態について説明する。

(実施の形態) 本発明の水素吸蔵合金負極の作成方法について述べる。上記組成の各金属試料を秤量、混合し、誘導加熱による高周波溶解炉を用いて加熱溶解させて得た溶湯を水冷式鋳型に流し込み、水素吸蔵合金を得た。この水素吸蔵合金を粗粉碎後、さらに湿式ボールミルで上記水素吸蔵合金粒子径の範囲に入るよう制御し、微粉末を得た。

【0013】合金粉末の作成方法としては、上記粒子径分布を有するものであればよく、ガスアトマイズ法などの他の手段を用いても良い。

【0014】但し、合金の価格面、特性面からは、合金組成として請求項1に記載した範囲内のものであれば、どの様な組成でも良い。更に好ましくはCo量としては、Mmに対して0.2~0.4原子が良好である。また、Ni, Al, Co, Mの総量は、MがFe, Cr, Cuのうちのいずれの場合も、原子比でMmの1に対して5.2~5.3であるのが更に好ましい。

【0015】次に、20°Cで合金に10KOeの磁場をかけた際の合金重量当たりの磁化を0.27~9.5emu/gにコントロールする方法について述べる。この方法には、アルカリ水溶液に粉碎された水素吸蔵合金粉末を浸漬する方法、この浸漬溶液を高温で処理する方法や攪拌処理する方法がある。いずれの方法でもその後、合金を純水で水洗し、吸引ろ過して乾燥させる。

【0016】なお、この調整処理を、処理液比重が1.25~1.5で、処理温度を60~100°Cに保ち、液を攪拌しながら行うと、ほぼ、所望の範囲に磁化量をコントロールできる。また、他の方法として、フッ酸、塩

酸等の酸性溶液処理も有効である。更に、上記処理中にニッケル塩を添加すると更に良好な特性が得られる。

【0017】磁化の測定には、振動試料型磁力計を用い、合金重量当たりの磁化を測定した。また合金粒子径の測定には、レーザー回折式粒度分布計を用いた。

【0018】次に、処理後の前記水素吸蔵合金粉末に、結着剤、導電剤などを添加してペーストを作成し、これをパンチングメタルからなる支持体に塗着し、固定した。なお、水素吸蔵合金電極の作成方法としては、この

他に合金粉末を焼結する焼結式と、発泡体、繊維などの多孔性支持体に、合金粉末を充填する方法がある。また、結着剤としてはカルボキシメチルセルロース(CMC)や、ステレン-ブタジエン共重合体、ポリエチレン(PE)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などが用いられる。この結着剤の添加量は、総じて水素吸蔵合金粉末に対して0.5~1.0重量%が好ましい。また導電剤としては、カーボンブラックなどが挙げられ、これらの添加量は水素吸蔵合金粉末に対して、0.2~1.0重量%が好ましい。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例について、ニッケル水素蓄電池を例にとり詳細に説明する。

【0020】(開放型電池の作成) 前記組成の合金粉末100gに対してカルボキシルメチルセルロースを0.15重量%、カーボンブラックを0.3重量%、ステレン-ブタジエン共重合体を0.7重量%加え、これにさらに分散剤として純水を添加してペーストを作成した。このペーストをパンチングメタルに塗布、乾燥したあと所望の厚みにプレスした。これらの負極電極を所定の寸法

に切断し、容量2750mAhの負極とした。このとき合金活物質重量は約9.5gであり、この負極と容量1700mAhの公知の発泡メタル式ニッケル正極をセパレータを介して重ね合わせ、充電時にそれぞれの極板から活物質が脱落しない様にアクリル板で左右両方からおさえ、ついで充分な量の比重1.3のKOH水溶液に浸漬して開放型アルカリ蓄電池を構成した。

【0021】(密閉型電池の作成) 開放型電池の負極と同様の処方で負極を作成した。この負極と容量1700mAhの公知の発泡メタル式ニッケル正極をセパレータ

を介して渦巻状に構成し、ケースに挿入した。ついで、比重1.3のKOH水溶液2.35mlを注液した後、封口して4/5Aサイズの密閉型アルカリ蓄電池を構成した。

【0022】以下に示す実施例では上記の開放型電池、密閉型電池ともに作成した。

(実施例1) 希土類元素の混合物(組成比: La 60%, Ce 28%, Nd 9%, Pr 0.3%, およびその他の希土類元素 2.7%)と、Ni, Mn, Al, Co, Cuを合金組成でMmNi_{4.0}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.4}Cu_{0.1}になるように各金属試料を秤量、混

合し、その混合物をるっぽ内に入れて高周波溶解炉に固定し、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrまで真空状態にした後、Arガス雰囲気中で加熱溶解した後、水冷式銅鋳型に流し込み合金を得た。

【0023】前記合金を粗粉碎後、湿式ボールミルで平均粒子径 $35\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の10%になるように粉碎して分級した後、比重1.3、液温 80°C のKOH水溶液中に浸漬し、攪拌処理した。この後、水洗し脱水、乾燥した。この合金粉末で負極を作成し、開放型アルカリ蓄電池と密閉型アルカリ蓄電池を作成した。これをAとする。

【0024】(実施例2) 実施例1と同組成の合金を粗粉碎後、湿式ボールミルで平均粒子径 $35\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の10%になるように粉碎して分級した後、脱水、乾燥した。この合金粉末で負極を作成し、開放型アルカリ蓄電池と密閉型アルカリ蓄電池を作成した。これをBとする。

【0025】(実施例3) 実施例1と同組成の合金を粗粉碎後、湿式ボールミルで平均粒子径 $120\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の5%になるように粉碎して分級した後、比重1.3、液温 80°C のKOH水溶液中に浸漬し、攪拌処理した。この後、水洗し脱水、乾燥した。この合金粉末で負極を作成し、開放型アルカリ蓄電池と密閉型アルカリ蓄電池を作成した。これをCとする。

【0026】(実施例4) 実施例1と同組成の合金を粗粉碎後、湿式ボールミルで平均粒子径 $120\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の5%になるように粉碎して分級した後、脱水、乾燥した。この合金粉末で負極を作成し、開放型アルカリ蓄電池と密閉型アルカリ蓄電池を作成した。これをDとする。

【0027】(実施例5) 実施例1と同組成の合金を粗粉碎後、湿式ボールミルで平均粒子径 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の4.5%になるように粉碎して分級した後、比重1.3、液温 100°C のKOH水溶液中に浸漬し、攪拌処理した。この後、水洗し脱水、乾燥した。この合金粉末で負極を作成し、開放型アルカリ蓄電池と密閉型アルカリ蓄電池を作成した。これをEとする。

【0028】(実施例6) 実施例1と同組成の合金を粗粉碎後、湿式ボールミルで平均粒子径 $16\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の30%になるように粉碎して分級した後、比重1.3、液温 100°C のKOH水溶液中に浸漬し、攪拌処理した。この後、実施例1と同様に処理した合金粉末で負極を作成し、開放型アルカリ蓄電池と密閉型アルカリ蓄電池を作成した。これをFとする。

【0029】(実施例7) 実施例1と同組成の合金を粗粉碎後、湿式ボールミルで平均粒子径 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の4.5%になるように粉碎して分級した後、比重1.3、液温 100°C のKOH水溶液中に浸漬し、攪拌処理した。この後、実施例1と同様に処理した合金粉末で負極を作成し、開放型アルカリ蓄電池と密閉型アルカリ蓄電池を作成した。これをGとする。

【0030】(実施例8) 希土類元素の混合物(組成比: La 60%, Ce 28%, Nd 9%, Pr 0.3%, および他の希土類元素 2.7%)と、Ni, Mn, Al, Co, Cuを合金組成で $M_{0.1}Mn_{0.5}Al_{0.3}Co_{0.1}Cu_{0.2}$ になるように各金属試料を秤量、混合し、その混合物をるっぽ内に入れて高周波溶解炉に固定し、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrまで真空状態にした後、Arガス雰囲気中で加熱溶解した後、水冷式銅鋳型に流し込み合金を得た。

【0031】上記合金を実施例1と同様な方法で処理して負極を作成し、開放型アルカリ蓄電池と密閉型アルカリ蓄電池を作成した。これをHとする。

【0032】(実施例9) 希土類元素の混合物(組成比: La 60%, Ce 28%, Nd 9%, Pr 0.3%, および他の希土類元素 2.7%)と、Ni, Mn, Al, Co, Cuを合金組成で $M_{0.3}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.4}Cu_{0.1}$ になるように各金属試料を秤量、混合し、その混合物をるっぽ内に入れて高周波溶解炉に固定し、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrまで真空状態にした後、Arガス雰囲気中で加熱溶解した後、水冷式銅鋳型に流し込み合金を得た。

【0033】上記合金を実施例1と同様な方法で処理して負極を作成し、開放型アルカリ蓄電池と密閉型アルカリ蓄電池を作成した。これをIとする。

【0034】以上A~Iの9種類合計18タイプの電池を作成した。

(サイクル寿命の測定) これらの電池について、開放型アルカリ蓄電池及び密閉型アルカリ蓄電池の両方とも 20°C で電流値1CmAで72分間充電し、電流値1CmAで1.0Vまで放電するサイクル寿命測定を行った。

(表1)には放電容量が初期放電容量の80%まで劣化したときのサイクル数を示した。

【0035】(電池内圧の測定) (表1)の電池のうち、密閉型アルカリ蓄電池について、 20°C の雰囲気下で電流値1CmAで72分間充電したときの電池内圧を測定した。

【0036】

【表1】

実施例 No.	合金の 磁化 (emu/g)	合金の 平均粒子径 (μm)	開放型電池 サイクル寿命 (サイクル)	密閉電池 サイクル寿命 (サイクル)	電池内圧 (kg/cm ²)
A	0.6	35	500以上	500以上	3
B	0.25	35	500以上	100	12
C	0.4	120	500以上	250	8
D	0.1	120	500以上	100	15
E	7.0	12	500以上	250	10
F	10.0	16	500以上	250	10
G	15.0	12	500以上	50	20
H	1.0	35	500以上	500	3
I	1.2	35	300	50	3

【0037】(表1)の結果より、合金の組成がIのように $a+b+c+d+e < 5.0$ では、開放型、密閉型のどちらの電池構造をとっても寿命劣化が大きかった。この原因ははっきりとはわかつてないが、充放電サイクル後の負極を電子顕微鏡などで観察した結果、合金の微粉化が著しく、また腐食も進行していることが判明したことから、合金の容量劣化に起因していることがわかった。また、組成が実施例A~Hの様に $a+b+c+d+e > 5.1$ であれば、開放型アルカリ蓄電池の結果、及び寿命評価後の負極板の解析結果より、サイクル寿命特性は満足しており、合金の微粉化が抑制できていることがわかった。しかし、密閉型アルカリ蓄電池の結果より、10KOeの磁場をかけたときの合金の単位重量当たりの磁化量が0.27以下であると(例B, D)、合金の反応速度が遅いため、過充電時の負極のガス吸収が遅れて電池内圧が上昇し、充放電サイクルに伴う内圧上昇により安全弁が作動し、ガスとともに電解液が外部に漏れ出て電解液量の減少をきたし、電池のサイクル寿命の低下を引き起こした。また、磁化量が9.5以上(例F, G)であると、合金組織が破壊されすぎて水素の吸蔵、放出に関与する合金容量が減少し、負極容量も減少して電池内圧上昇の原因となった。このため、20°Cで10KOeの磁場をかけたときの合金の単位重量当たりの

磁化は0.27~9.5emu/gが好ましかった。また合金の平均粒子径が15μm以下(例E, G)であると、水素の吸蔵放出に関与しないと考えられる10μm以下の合金の割合が相対的に増加した。そのため、合金容量または負極容量が減少し、内圧上昇によるサイクル寿命低下を引き起こした。また、平均粒子径が100μm以上(例C, D)であると、合金の比表面積が減少して合金表面の反応活性点が減少するため、反応速度が遅くなり、これによる内圧上昇を引き起こした。

【0038】これらの結果より、総括するに合金の平均粒子径は15~100μmで、10μm以下の合金粒子の割合が体積積算で全体の35%以下が好ましかった。

【0039】以上の結果は、合金中の元素CuをFe、又はCrに置換しても同様な結果が得られた。更に、Cu、Fe、Crのうちの少なくとも2元素を同時に添加しても、その総添加量が1原子のMmに対して0.05~0.3原子であれば同様な効果を示した。

【0040】

【発明の効果】このようにMm-Ni-Mn-Al-Co-M系の合金組成を制御し、さらに合金粉末の磁化量、合金粒子径をも制御することで、Coが少量にもかかわらず、合金の微粉化による負極の劣化を抑制できる。これにより電池としてのサイクル寿命が長くかつコ

ストの面でも有利で、従来の合金以上に水素の吸蔵スピードが向上することにより負極の充電効率が高まり、過* *充電時の発生ガスによる内圧上昇の少ない密閉型ニッケル水素蓄電池が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 湯浅 浩次

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 海谷 英男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内